塗装用高分子皮膜の耐候性

UDC
667.613.2
:667.621.633

Weather-proofness of high polymers for painting

松 田 種 光*

MATUDA Tanemitsu

1. 緒 言

塗装皮膜の劣化といっても種々の問題がある。ここでは屋外で日光などの作用いわゆるウェザリングを受けるときの劣化問題について述べることにする。

一般に高分子材料を屋外で使うとき劣化の主原因となるものは、日光、空気中の O_2 、水分、オゾン、微生物などである。われわれが多く経験するのは、日光が主原因となる場合である。地表に達する日光の波長は約 300 nm 以上であって、高分子が直接日光のために解離することは非常に少ない。日光と O_2 との協力作用すなわち日光酸化によって劣化が進むことに注意する必要がある。いずれかの作用だけでは劣化がきわめて緩慢である。

水分は劣化作用の主役ではない。日光酸化の反応を水分が促進することは明らかに認めうる¹⁾。また比較的親水性材料の場合、吸湿吸水によって性状を変えることがある。あるいは、吸水時の膨脹、乾燥時の収縮を繰返すことによって、ひずみの発生からひびわれへと劣化過程をたどることがある。

可塑化塩化ビニルは、雨のために可塑剤を少しずつ抽出されて性状を変化することがある。特に雨またはウェザオメータのスプレー水が材料面をたたくときは、静水中と違った特別の機械的作用があることを考えに入れる必要がある。

日光による熱は一般に酸化反応に対する温度効果として考えるべきものと思われる。夏の季節に日光にさらされた黒色材料の表面温度は 55°C 位になる。この程度の熱のために分解をおこすことはないが、酸化反応が促進することは確かである。

大気中のオゾンは ppm (parts per hundred million) 単位で 10 前後の濃度を示し非常に希薄である²⁾。二重結合の多いゴムに作用していわゆるオゾンきれつの障害をおこす³⁾。この原因はオゾンと二重結合の反応性にあつて、二重結合を持たない物質には影響がない。高濃度オゾンは強い酸化作用を持つ。放電時に生ずる濃厚

オゾンのためにゴム以外の一般高分子材料が劣化するのは、酸化作用のためである。希薄オゾンのためにゴムが侵される反応とは全く違うことに注意する必要がある。

微生物特にかびによる障害⁴⁾は、高温多湿の状態でおこすものであつて、常時日光のあたるところにはおこらない。

以上は高分子材料の広義の耐候性に関する諸問題であるが、本稿ではそのうちもっとも一般的で重要な日光酸化を中心とする問題と耐候性試験について述べることにする。塗装皮膜は、高分子材料としての一般概念で考えてよいから、一般材料としての考え方を述べる。

2. 日 光 酸 化

高分子物質を光で照射するとき、光の一部は表面で反射し、一部は透過し、他は吸収される。物質に変化を及ぼすのはこの吸収光である。物質が光を吸収する性質はその分子構造によってきまるものであり、吸収する波長範囲も分子構造によってきまる。多くの高分子物質は、可視光全域をよく透過し紫外部を吸収する。

物質が吸収光のために変化するのは、吸収光のエネルギーと物質分子の結合エネルギーとの大小関係による。表 1、表 2 のように結合様式によって結合エネルギーが違い、波長によって光のエネルギーが違ふ。特に弱い結合が、高エネルギーの光を吸収すると解離することになる。ここで特に注意すべきことは、結合が 1 度に 1 個の

表 1 C-H 結合の解離エネルギー (kcal/mol)

CH_3-H	101	$CH_2=CHCH_2-Cl$	58
C_2H_5-H	98	$CH_2=C(CH_3)CH_2-H$	76
$CH_2=CH-H$	104	C_6H_5-H	104
$CH\equiv C-H$	121	$C_6H_5CH_2-H$	77.5
<i>n</i> C_3H_7-H	95	$OHC-H$	79
<i>iso</i> C_3H_7-H	89	CH_3OC-H	85
$CH_2=CHCH_2-H$	77	CH_2-H	
<i>n</i> C_4H_9-H	94		76
$(CH_3)_3C-H$	85		
$(CH_3)_3C-Cl$	75		76
<i>n</i> C_3H_7-Cl	77		

昭 36. 3. 8 受理

* 鉄道技術研究所

表 2 光のエネルギー $Nh\nu$ (kcal/mol)

波長 (nm)	200	254	300	380	400	500	600
	144	113.5	96.1	75.8	72.1	57.6	48

光量子 ($h\nu$) しか吸収しないことである。光量子のエネルギー $h\nu$ を吸収して不安定状態となり、再びもとに回復しない限り 2 度目の吸収をしない。したがって 1 度の吸収エネルギーの大きさ、すなわち光量子のもつエネルギーの大きさが作用のいかんを決定することになる。長波長の光をいかに吸収しても、その 1 度に吸収するエネルギーが小さいのであるから変化をおこさないことになる。

一般に高分子が 250 nm 以下のような短波長を吸収すると、そのエネルギーのために直接解離をおこす弱い結合があるから劣化することになる。

しかし、地表日光 (300 nm 以上の波長) によって直接解離をおこす例は少ない。一般に高分子材料が日光の直接の作用で劣化することは、非常に少ないと考えてよい。N₂ 中で日光照射すると非常に緩慢な変化しかおこさないのが普通である。ところが結合が吸収するエネルギーのために励起して不安定状態 (活性化) となるとつぎの自動酸化反応 (autoxidation) がおこる。ただし h はプランクの定数、 ν は光の振動数であって、 $h\nu$ は光量子のエネルギーである。* は活性状態、RH は炭化水素をあらわす。

上式のうち、 $\text{RH}^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R}\cdot + \cdot\text{OOH}$ は高分子中の活性化した C-H 結合から O₂ が H を奪うことを意味する。このように日光酸化は、弱い C-H 結合が紫外線のエネルギーを吸収して活性化することおよび O₂ と H の反応性に原因がある。

次にポリエチレン、ポリ塩化ビニルの日光酸化例について述べてみよう。

2.1 ポリエチレン

ポリエチレン分子には、酸化しやすいと考えられる C-H 結合が 2 種類ある。一つは分岐の C-H (tertiary H) であり、他は二重結合に対して α 位置にあるものである。表 3⁵⁾ に示すように、高圧法ポリエチレンには

表 3 ポリエチレンの分岐数

試料	全 CH ₃ 1000 C	末端 CH ₃	分岐 CH ₃	分岐 C ₂ H ₅	二重結合 1000 C
DYNH(高圧法)	21.5	4.6	(2.5)	14.4	0.6
Super Dylan (低圧法)	3	(~2)	—	1	0.7
Marlex 50 (中圧法)	<1.5	(<1.5)	—	<1	1.5

低、中圧法のものより分岐が多いが、二重結合は高圧法と低圧法では同程度である。低、中圧法のものが高圧法に比べて格段にウエザオメータによる紫外線酸化しやすいことは明らかに認められている⁶⁾。この事実から考えると、ウエザオメータの波長程度では二重結合が酸化の主役を演じていて、分岐の C-H は主因でないと考えるべきである。

低、中圧法のものが高圧法に比べて酸化しやすい原因はこれだけでは説明できない。二重結合が酸化の主因であるとしても、二重結合の量は両者同程度であるからこれだけで酸化性を説明できない。二重結合の条件だけでは両者の差はないはずである。分岐が結晶を妨げ、分岐が多いほど結晶しにくいことが明らかにされている¹⁵⁾。筆者の考えによると、二重結合は分岐と同様に結晶に入らず非晶部分になると考えるべきであるから、非晶部分が少なくなるほど非晶部分における二重結合の濃度が大となる。また結晶と非晶部分の界面にある結合は必ずみ状態にあると考えられる。以上の理由のために結晶化度が大きいほどいいかえると非晶部分が少ないほど酸化しやすいと説明することができる⁷⁾。

ポリエチレンのような結晶性高分子は、酸化すると結晶化度が増す⁶⁾。非晶部分に O₂ が拡散して入り結晶界面で酸化がおこると、分子主鎖の切断がおこる。このために結晶周辺の分子が動きやすくなって、結晶が生長すると考えることができる (図 1)。

図 1 非結晶部分の分子切断
(↓印は酸化による切断箇所)

ポリエチレンに日光を照射したり、高温に加熱すると以上述べたような機構で酸化をおこす結果として、強伸

度が低下する。特に低、中圧法ポリエチレンの伸び低下はきわめて著しくぼろぼろの状態になる。電気的性質としては抵抗が減少し $\tan \delta$ が増す。このような劣化現象を防ぐには酸化防止剤を用いる。その種類によって効果に著しい差があるが、Nickel dibutyl dithiocarbamate は特に防止効果が大きい⁹⁾。日光酸化防止には紫外線をさえぎるためにカーボンブラックなど適当な紫外線吸収力の大きい顔料を併用するとよい。

2.2 塩化ビニル樹脂

ポリ塩化ビニルの分子構造のうち、弱いのは C-Cl 結合であって、その解離エネルギーは 77 kcal/mol である⁹⁾。これを強く熱するか短波長の紫外線（たとえば 250 nm 以下）を照射すると、その大きなエネルギーを吸収して C-Cl が解離する。その結果さらに隣の H を引抜いて HCl を発生して二重結合を生ずる。

石英水銀燈または殺菌燈（253.7 nm）照射をすると、著しく HCl を生ずることが報告¹⁰⁾されているが、この原理で説明できる。

しかし、真空中でウエザオメータ（波長分布は図 2 参照）照射をすると HCl をほとんど発生しない事実¹¹⁾は、380 nm（76 kcal/mol）辺の紫外線照射では C-Cl を解離しないことを示している。ウエザオメータの波長分布をみると 300~350 nm の範囲がきわめて弱い。これに比べて日光におけるこの波長範囲はもっと強いから、真空中の日光照射ではこの波長範囲のエネルギー 82~96 kcal/mol の影響によってわずかな HCl が発生することを推定することができる。

空气中でウエザオメータ照射をすると HCl を発生する¹²⁾。O₂ による紫外線酸化のためであることは明らかである。たとえば明らかになっていない点であるが、末端に二重結合その他の理由による C-H 結合の弱点がある可能性が大きい。その弱点がウエザオメータの紫外線エネルギーを吸収した場合、酸化が始まりやすいと考えられる。

上式の変化を仮定すると（1）において紫外線のために HCl を発生する可能性または（2）まで進んで HCl を発生する可能性を考えることができる。

このように塩化物であるがために特殊な挙動をするのが特長である。脱 HCl のために多数の共役二重結合を生じて褐色になる。酸化反応が進むと前項で述べたように分子主鎖の切断および架橋をおこす結果として、モジュラス増加、強伸度の低下を伴う。

2.3 その他

ポリ塩化ビニリデン（サラランまたはクレハロン）はポリ塩化ビニルと同様に塩素化合物としての欠点である脱 HCl を伴う劣化しやすさを考えておく必要がある。市販の樹脂にはそのための安定剤が必ず配合されていることはいままでもない。

ナイロンはアミド結合に耐候性の悪い弱点を持っている。他の高分子物質に比べて特別弱いことに注意する必要がある。耐候性とするためには、酸化防止剤や紫外線吸収剤を配合しておく。

ポリエチレンテレフタレート（マイラー）には特に弱い C-H 結合がないから分子構造からは耐候性がよいはずである。しかしあとで述べるように短波長（316 nm 付近）の作用を受けること、結晶化が酸化のために進むことなどのために夏の日光でぼろぼろになりやすい。適当な酸化防止剤なり紫外線吸収剤で防止できることはいままでもない。

不飽和ポリエステルにはエステル結合とスチレン重合鎖が入る。架橋が多いから、結晶化による脆化がない。顔料または充テン剤を多く入れて使うから、常に耐候性のよい条件で使うことになる。

メチルメタクリレート（メタクリル樹脂）は非常に耐候性のよい高分子である。条件がもっとも悪いはずの透明板ガラスとして使っても、変色しにくいことは周知のことである。分子構造中に弱い C-H 結合がないから日

光酸化をおこしにくい。ただし、石英水銀燈照射をするとモノマーに解離する。

3. 日光酸化の防止

すでに述べたように日光酸化の主因は日光と酸素である。これを防ぐには次の方法がある。

- （1）日光をしゃだんする。
- （2）酸化防止剤によって酸素の作用をおさえる。

日光をさえぎるために顔料を配合する。顔料は光を反射または吸収する性質があるが、特に紫外線を反射または吸収する性質のよいものを選ぶ必要がある。カーボンブラックは紫外線をよく吸収するから、これを配合する

と耐候性がよいことは多くの高分子材料について認められている。カーボンブラックを配合して黒くすると、日光を吸収して温度が上がるから劣化すると述べた文献がある。たしかに黒色と白色では温度上昇に 10°C の差があり、夏季に黒色面の温度は最高 55°C になる。しかし、われわれがとり扱う大多数の高分子材料は黒色とする方が著しく耐久性を増す。これは日光をさえぎらないでそのエネルギーを直接受けると、日光酸化がおこり、その激しさは温度上昇のための害をはるかに上回る証左である。

筆者らがポリ塩化ビニルに対する各種顔料のしゃこう効果を認めた実験結果¹³⁾によると、すべて顔料を入れた方が耐候性がよくなるが、2%より6%の方が明らかによい。大体5%程度で十分のようである。カーボンブラック、 ZnO 、 PbCrO_4 、 Fe_2O_3 、NS ブラック、シアニブルー B がよかった。これらの顔料は紫外線のしゃだん性がよいためにこのような好成績を示す。ただし、 TiO_2 はしゃだん性がよいにもかかわらず、非常に成績が悪い。塩化ビニルの酸化を促進するように考えられる¹⁴⁾。

一般に高分子材料に酸化防止剤を配合して顕著な効果をあげている。酸化には熱酸化、光酸化、疲労酸化（繰返し変形によるいわゆる疲労には酸化を伴う。軟質ゴムの疲労は酸化防止剤によっておさえることができる）がある。同一高分子であっても熱酸化、光酸化など各酸化条件における反応機構には幾分の差があって、各種の酸化防止剤効果をみると熱酸化および光酸化いずれの場合についてもそれぞれ効果に差がある。また同一酸化防止剤についてみると、熱酸化にはきくが光酸化には効果が少ないといったように効果に差があるのが普通である⁹⁾。

4. 促進耐候性試験について

高分子皮膜の耐候性は屋外耐候試験によってみるのが、最も信頼できる方法であることはいうまでもない。ただし四季によって劣化の程度が違うのであって、最も激しい夏における成績や1年を通じての成績をみておかないと十分にわからない。したがって、屋外暴露だけでは能率が上らない。しかも気象条件は年ごとに差があるから、正確を期するには数年にわたる試験が必要である。また気象条件は土地によって違うものであって、気候の非常に違う土地における耐候性は違うことを考えに入れておく必要がある。

人工の耐候性試験いわゆる促進耐候性試験によってはとういて正確に屋外暴露を再現できるものではない。屋外暴露自身でさえ完全な再現は無理である。しかし、高分子物質を屋外で使うときの劣化作用の主役は日光と空

気であることが明らかであるから、この条件を適当にするると大体屋外暴露に平行した結果が得られる。促進耐候性試験で成績がよいものは、屋外暴露でもよいとの判定資料として十分使える。あらかじめ特定材料について促進耐候性試験と屋外暴露との関係をみておけば、促進耐候試験 x 時間は屋外暴露 y 年に相当するということができる。

促進耐候性試験機の主体は前述のように紫外線光源である。石英水銀燈、カーボンアーク、ケイ光燈、キセノンランプが代表的なものである。

石英水銀燈は不連続スペクトルであり $200\sim 300\text{ nm}$ に強い波長を持つのが特長である。地表日光には 300 nm 以下の短波長はほとんどないから、日光とは本質的に違う光源である。したがって、これを使って高分子を照射するときの問題点は次にある。

- (1) 日光にない短波長紫外線が作用するから、日光と違った変化をおこす。
- (2) エネルギーの大きい短波長紫外線の作用で劣化が早いから、劣化促進の目的に合う。
- (3) オゾンを発生するから、試験材料によってはオゾンの作用が強くあらわれる。

日光と違った紫外線の作用については、日光酸化の項で説明したとおりである。短波長紫外線のために直接解離をおこす作用が多い結果として、日光酸化とは劣化機構が違う。したがって、劣化による種々の性状変化が違ってあらわれることになる。試験材料によっては性状変化の差が大きくあらわれることがあって、日光暴露と違い過ぎる結果となる。

劣化促進の効果も以上の欠点を伴うことを考えるとよろしくない。

石英水銀燈の欠点を大きく補うものとしてカーボンアークがある。

カーボンアーク式の特長は光源の波長分布にある（図2）。 380 nm を中心として最も強く、 300 nm 以下の短波長をフィルターでしゃだんする。可視光範囲は日光に比べて非常に弱い。したがって、可視光の影響を受けない一般高分子材料の劣化試験にはこの光源で十分ことが多い。しかし、 $300\sim 350\text{ nm}$ の範囲は日光に比べて非常に弱いから、この範囲の波長の影響が大きいものの結果は日光暴露と大きな差を示すことになる。著者の研究によると、ポリエチレンテレフタレート（ポリエステル）がその典型的例である。夏の日光暴露ではきわめてもろくなるが冬の暴露ではもろくならない。ウエザオメータ照射でももろくならないが、 316 nm の紫外光を空气中で照射するともろくなる。

図2 カーボンアークの波長分布
(実線：カーボンアーク，点線：地表天頂日光)

また可視光の作用によって変退色する染色の堅ロウ度試験を行なうと，日光暴露との間に差があらわれる。

フエードメータは，カーボンアーク光をパイレックス級ガラス製グローブを透過することによって 300 nm 以下をしゃだんし，湿度を大体一定し，温度を調節できるようにしてある。ウェザオメータは試料に対して水を噴射できるようにして雨の効果を出させる装置になっているが，湿度調製可能のものと不可能のものがある。

キセノンランプは 300 nm から可視光の範囲にわたって，日光ときわめて類似した波長分布である（図 3）。したがって染色堅ロウ度試験の結果は日光試験とよく一致する。染色堅ロウ度試験機として漸次発展しているが，高分子材料の劣化試験光源としてはいまのところ高価に過ぎる。しかし，さきに述べたカーボンアークの紫外部の欠点がないのは大きな特長である。

カーボンアークの欠点である可視光と 350 nm 以下の波長範囲の不足を補う意味で，特殊なアークとケイ光を組合わせたケイ光ランプがある。

以上要するに耐光性試験光源としては日光に近似の波長分布を持つことが望ましい。また劣化促進は，日光に

図3 キセノンランプの波長分布
(実線：キセノン，点線：地表天頂日光)

ない短波長を利用するより日光と同じ全波長の強度を増す方法によるのがよい。また一定光源の照射を昼夜連続的に行なって，促進の目的を果すのが理想であると考え

文 献

- 1) 松田種光，栗原福次，中根長久：日本化学会第 12 年会講演要旨集
- 2) 電気学会有機材料劣化専門委員会：高分子材料の劣化（昭 33）コロナ社
- 3) 同 上
- 4) 同 上
- 5) D. C. Smith : Ind. Eng. Chem., 48, 1161 (1956)
- 6) 松田種光，栗原福次：日本ゴム協会誌 32, 12 (1959)
松田種光，栗原福次：鉄道技術研究報告 No. 143 (1960)
- 7) 松田種光，栗原福次，山崎章雄：日本化学会第 14 年会講演要旨集 (1961)
- 8) 松田種光，栗原福次，中原長久：日本化学会第 12 年会講演要旨集 (1959)
- 9) M. Szwarc : Chemical Reviews 47, 75 (1950)
- 10) 井本立也，小郷良明：工化 61, 97 (1958)
峰松陽一：鉄道技術研究報告，No. 154 (1960)
- 11) 峰松陽一：鉄道技術研究報告，No. 154 (1960)
- 12) 同 上
- 13) 松田種光，木本東一郎：日本ゴム協会誌 32, 87 (1959)
- 14) 松田種光，峰松陽一，木本東一郎：日本ゴム協会誌 25, 101 (1952)
- 15) C. A. Sperati, W. A. Franta, H. S. Starkweather : J. Am. Chem. Soc., 75, 6172 (1953)